

高純度ニッケルのクリープ

Creep of High Purity Nickel

大原 秀 晴*
Hideharu Ohara

内 容 梗 概

真空熔解および真空熔解—水素精錬による2種の高純度ニッケルにつき、400~700°Cの範囲で試験応力2~8 kg/mm²、試験時間約170時間のクリープ試験を行い、そのクリープ特性を求めた。この結果、これら2種のニッケル間にはそのクリープ特性の差はなく、クリープの活性化エネルギーとしていずれも61 kcal/molが得られることが示された。クリープによる金属組織の変化に関する観察を行い、すべり帯、クラック、sub-structure および fine slip についての観察結果を記した。

1. 緒 言

ニッケルは単体または合金として真空管用金属材料に使用されるのみならず、超合金などの主成分として耐熱材料にも広く使用される重要な金属である。これらの材料ではその高温における機械的性質、特にクリープ特性が問題とされるが、その基本的成分である純ニッケルのクリープに関してはあまり研究されておらず、わずかに最近米国標準局⁽¹⁾、海軍研究所⁽²⁾および加州大学⁽³⁾から報告が出されている程度⁽⁴⁾である。しかもこれらの報告に使用された材料も必ずしも高純度とはいえず、なんらかの脱酸剤を含んでおり、かつその延性も十分ではないようである。

ニッケルは純度を高めることにより、かえって高温における脆性が現われやすい材料であるが⁽⁵⁾⁽⁶⁾、日立製作所中央研究所では還元性添加元素なしに十分延性のある高純度ニッケルが得られるようになった。そこでこの材料につき、クリープ試験を行い、そのクリープ特性を求め、さらにクリープにおける金属組織学的観察を行った。これらの結果について報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

使用したニッケルは日立製作所中央研究所において真空熔解により製造したもので、真空熔解のみのものをNV、真空熔解中、水素精錬を行ったものをNVHと付号し、この2者を比較した。第1表にこれらの分光分析

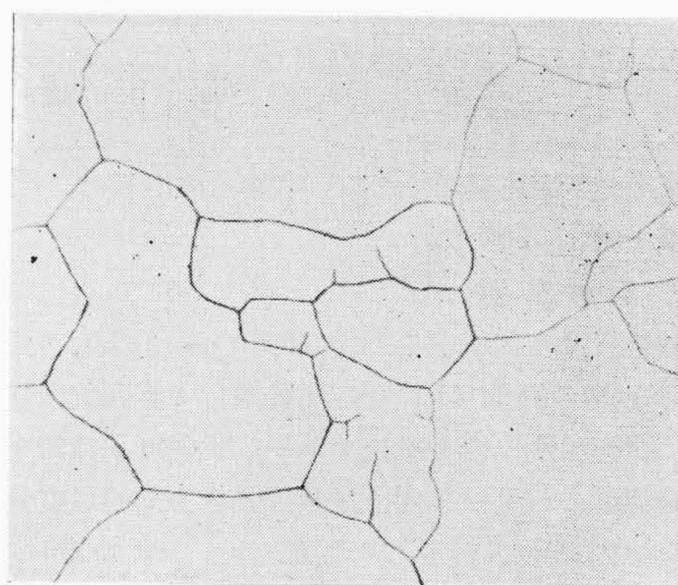
* 日立製作所中央研究所

およびガス分析の結果を掲げる。なお、第1表には分光分析と化学分析との比較のため別の試料V4の分光、化学およびガス分析値を掲げてある。さらに比較のため、米国標準局(N.B.S.)と加州大学(C.U.)の使用材料の分析値も併載した。(海軍研究所(N.R.L.)の材料はC.U.

第1表 試料の成分表

試料	Ni	Co	Ca	Ag	Cu	Al	Si	Mg	Mn	Fe	C	S	B	Cr	Mo	Pb	O ₂	N ₂	H ₂
NV	+7	+6	+2	±	+3	tr.	tr.	tr.	±	+3							0.0018	0.0000	0.00008
NVH	+7	+6	+1	+3	+5	+1	+2	tr.						+1	+3	√	0.0021		0.00005
V4	+5	+3			tr.		tr.			±	+		tr.						
	99.34	0.655			Nil.		tr.			0.0069	tr.	0.00068	tr.						
N.B.S. ⁽¹⁾	99.85	<0.01			0.009		0.11		0.03	0.04	0.007	0.002					0.001	0.001	0.0002
C.U. ⁽³⁾	99.944		0.001				0.003	0.020	0.030			0.002							

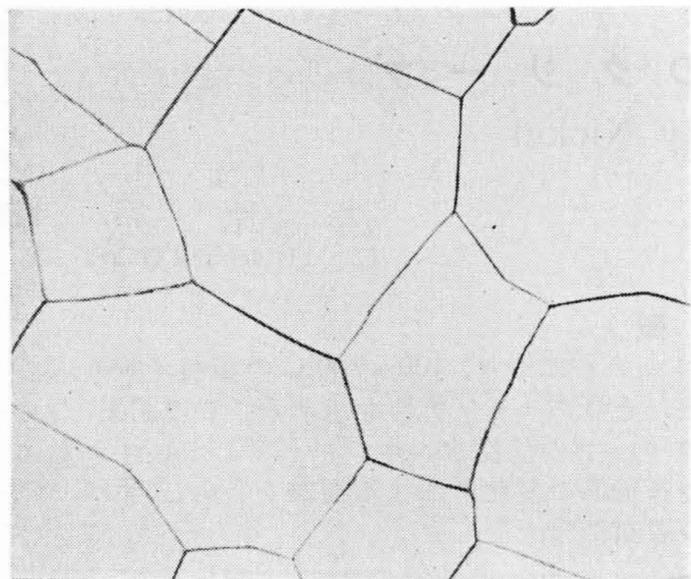
注：(+) (±) (tr.) (√) は分光分析で (+) の大なるものほど濃度は大で以下この順に少なく (√) は「なし」である。数字は化学分析およびガス分析結果である。



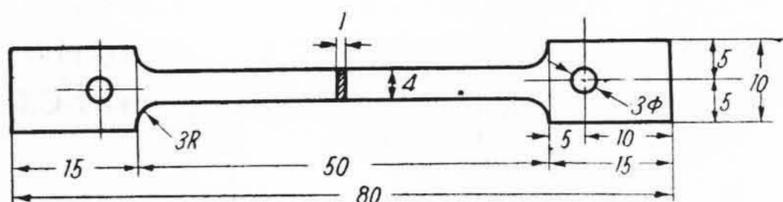
第1図 試料NVの焼鈍組織(700°C×20時間)
(×72)

より供給されている)。米国のものは鉍石の関係からCoはきわめて少ないが、いずれもMnを添加してあることに注目する必要がある。

NV, NVHはともに熱間および冷間加工をうけ、最終冷間加工度50%で1mmの板に仕上げられ、これより試験片を採取した。NVは700°C×20時間, NVHは1,100°C



第2図 試料 NVH の焼鈍組織 (1,100°C×1時間) (×38)



第3図 試験片寸法

第2表 NV の試験条件 (欄内の数字は試験片番号)

温度(°C)	400	500	600	700
応力(kg/mm ²)				
2			3012, 4144	2093, 3273 4052,
4		3173, 3204 3242, 4142	2202, 4133 3054,	3284, 4264
6	4264	3162	2222, 3143 2223, 4073 3084, 4113 3103,	4053
8	4232	3164	3104, 3154 4074, 4114 4124,	4253

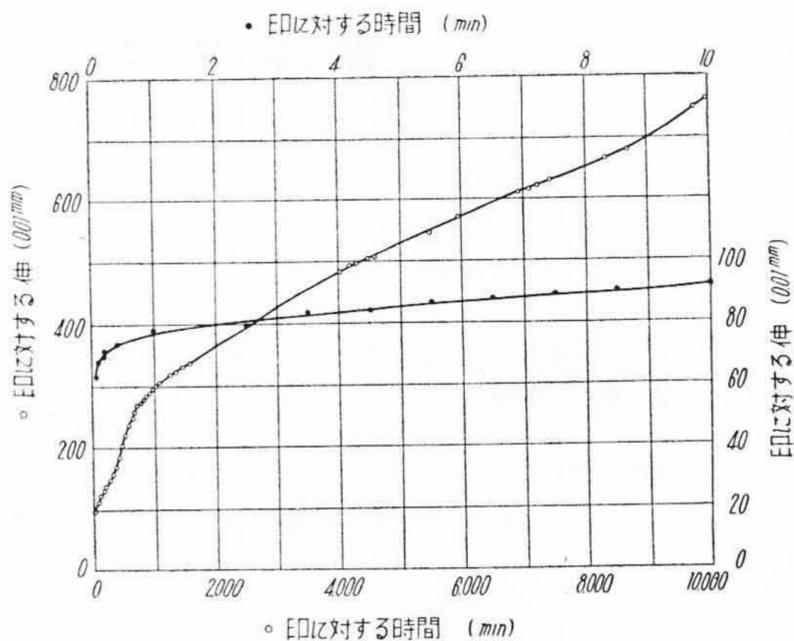
×1時間真空焼鈍を行つてから試験に使用した。これらの組織を第1, 2図に示す。

2.2 実験装置

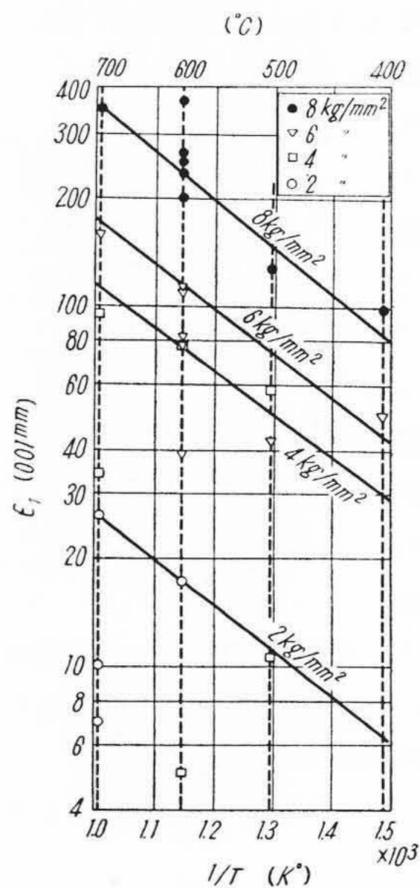
実験装置はさきに報告⁽⁷⁾したものを用いた。すなわち、試験機の容量0.1t 定応力装置付で雰囲気は窒素である。試験温度は白金抵抗ブリッジ式温度調節器を用いて所定温度の±2°C以内、試験片長さ方向の温度分布は±2°C以内におさまるよう調節した。試験室は20±0.5°Cの恒温室を用いた。伸びはチャック間の変化を0.01mmダイヤル・ゲージで読み、これを撮影機で1/8秒ないし10分の間隔で記録した。試験片寸法は第3図のとおりである。

2.3 実験方法

試験時間は10,000分(約170時間)を目標とし、NVについては第2表のような試験条件で、それぞれ1~7回の試験を行つた(欄中の数字は試験片番号である)。NVHについては500, 600, 700°Cでそれぞれ応力4,



第4図 NV, No. 4133, 600°C-4 kg/mm² のクリープ曲線



第5図 初期ひずみ(ε₁)と温度との関係

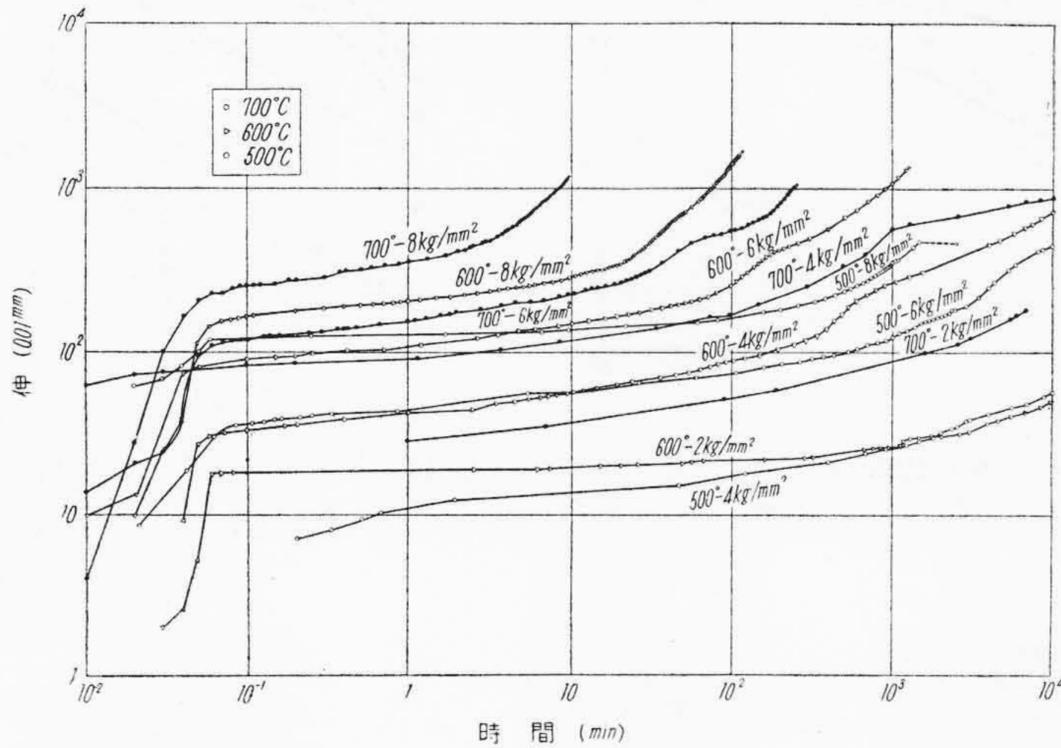
5, 6 kg/mm² の9組の試験を行つた。

3. 実験結果

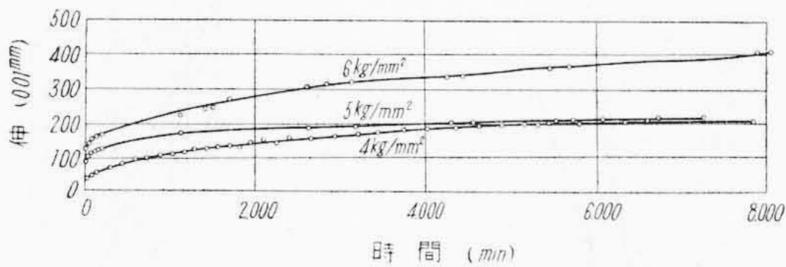
第4図にクリープ曲線の一例としてNVの600°C-4 kg/mm²の実験結果を示す。NVについて同一条件の試験を数回くり返したのはデータがかなりばらついたためであるが、このばらつきは初期ひずみにおける分散と準定常域におけるクリープ速度の分散とにわけて考えることができ、後者は比較的小さく、前者は大きい。前者は結晶粒の大きさ、分布、方位などに関係し試験片の個性によるところが大きいと考えられる。いま負荷後1分の伸びをε₁として温度T(K)に対してとれば第5図を得、これから各条件に対する適正な初期ひずみをうるこ

とができる。初期ひずみをこの値にとればクリープ曲線
は矛盾のない一般関係 (第6図) を示す。

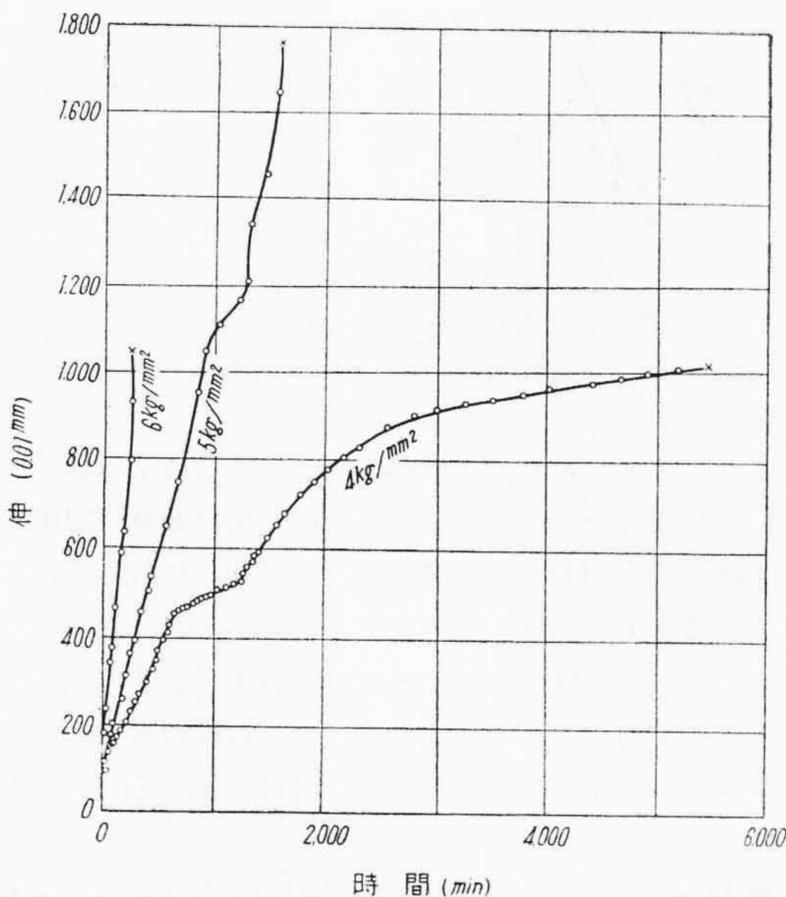
第7~9図は NVH のクリープ曲線を示す。



第6図 NVのクリープ曲線



第7図 NVHの500°Cにおけるクリープ曲線

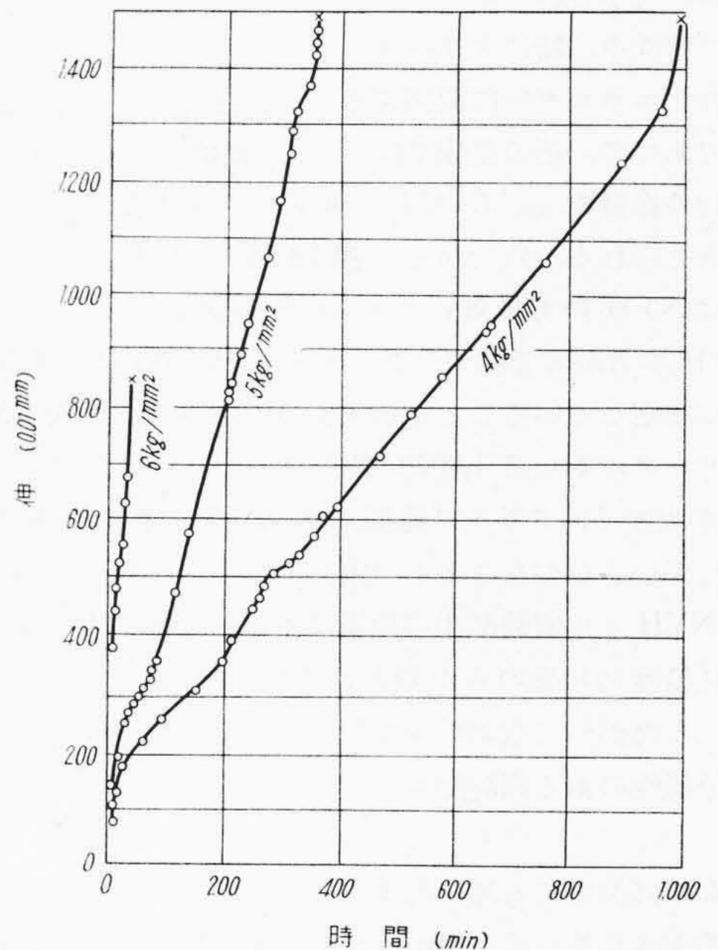


第8図 NVHの600°Cにおけるクリープ曲線

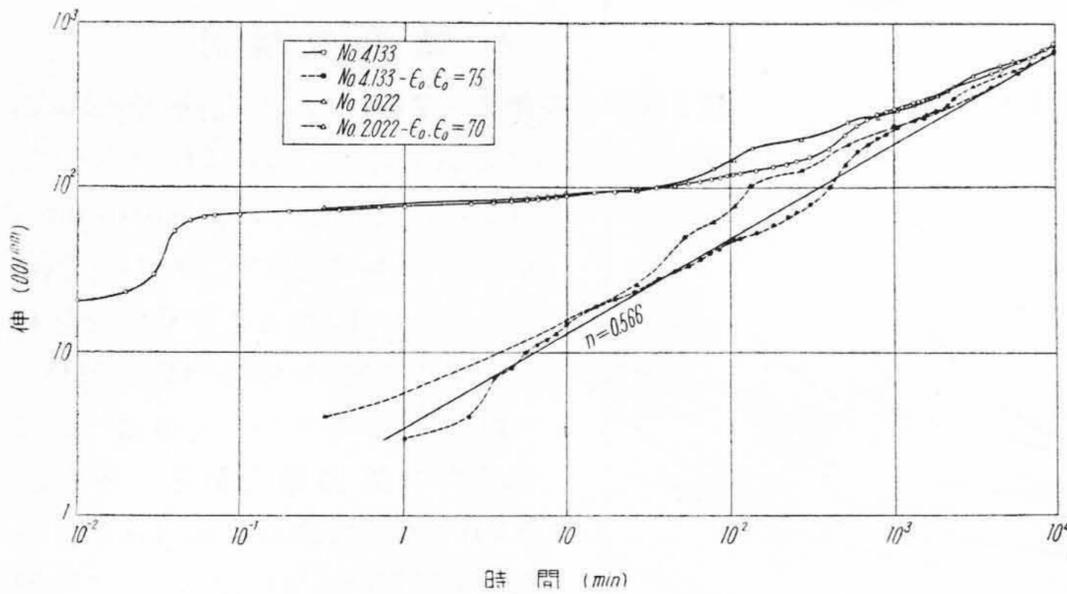
4. 結果の検討

第6図および第7~9図に示した曲線が無酸素銅の場合と同じく⁽⁷⁾ $\epsilon - \epsilon_0 = Ct^n$ をもって近似する。ただし、 ϵ は伸び(0.01 mm), ϵ_0 , C および n は常数で、 t は時間 (min) である。 $t=10$ のときの C の値を C_{10} とする。この操作の例をNVの 600°C-4kg/mm² の二つの実験データについて示したものが第10図である。NV および NVHについて求めた ϵ_0 , C_{10} および n の値と試験温度あるいは応力との関係を第11~13図に示す。第7図に示したNVH 500°C-4 kg/mm² と 5 kg/mm² のクリープ曲線は矛盾するところがあり、これより求めた ϵ_0 , C_{10} および n は信頼できないが、これはNVとの比較のための実験であるので補足実験は行わなかつた。第11~13図によつて NV と NVH との比較、すなわち水素精錬の効果が判定できるのであるが、NV が700°C、NVH が 1,100°C の焼鈍であることを注意する必要がある*。

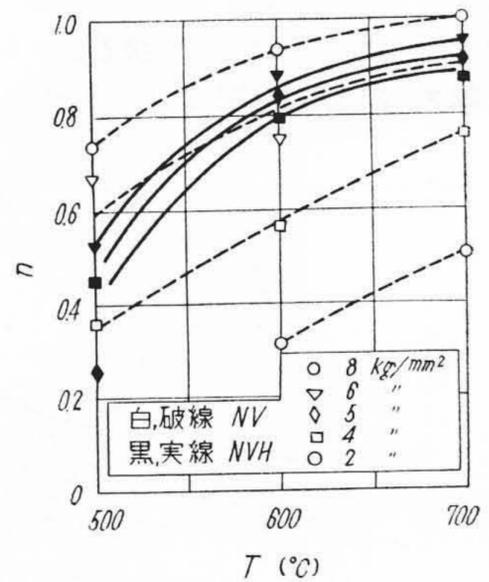
* 初期の真空熔解ニッケルでは高温脆性が現われたため、NV では700°Cで焼鈍した。一般には1,100~1,150°Cでクリープ用の焼鈍を行つており、NVでは脆性が認められなかつたので NVH では1,100°Cを選んだ。



第9図 NVHの700°Cにおけるクリープ曲線

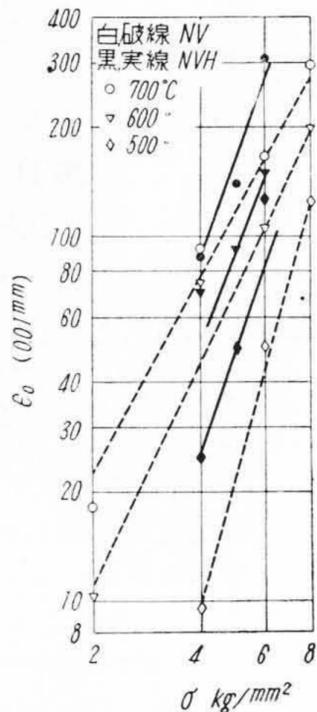


第10図 NV, 600°C-4 kg/mm², No. 4133 および No. 2022 のクリープ曲線の $\epsilon - \epsilon_0 = Ct^n$ による近似

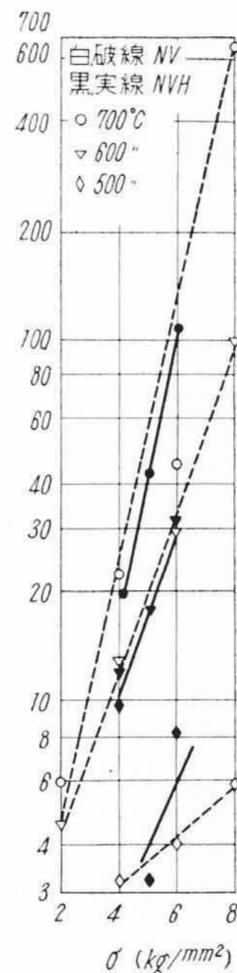


第13図 n と温度 T との関係

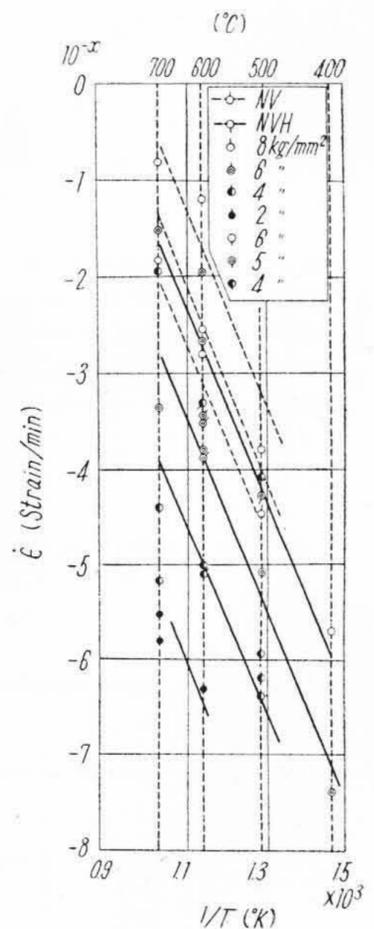
第11図において $\log \epsilon_0 - \sigma$ 直線の傾斜が NVH の方が大なることは焼鈍による差異を示すものであつて、NVH の方が粒が大きく、かつ内部ひずみも少ないためと考えられる。一方、第12図では $\log C_{10} - \sigma$ 直線は NV と NVH とで大差なく互に平行しており、これは両者の純度がほとんど同一であることを示している。なぜならば C は無酸素銅において示されたようにクリープ特性中、特にクリープの活性化エネルギーに関する量であつて、その意味では不純物の影響を ϵ_0 , C および n のうち最も受けやすい量と考えられるからである。第13図の n-T 曲線においては NVH の方が NV よりも変化が少なく、これは ϵ_0 が NVH の方が大であつたこととともに、NVH の組織がより安定していることを示すものであつて、無酸素銅のクリープにおいて 1,000°C 焼鈍材が 700°C 焼鈍材よりも ϵ_0 が大きく、クリープ速度 (n, C 特に n に支配される) が小さかつたことと一致している。これらから NV と NVH との実験結果の相異は本質的なものではなく、焼鈍温度の相異のみが現われたものといふことができる。したがつて水素精錬を行わず真空熔解のみによつて十分延性のある高純度ニッケルが得られることがわかる。



第11図 ϵ_0 と σ (kg/mm²) との関係



第12図 C_{10} と σ (kg/mm²) との関係

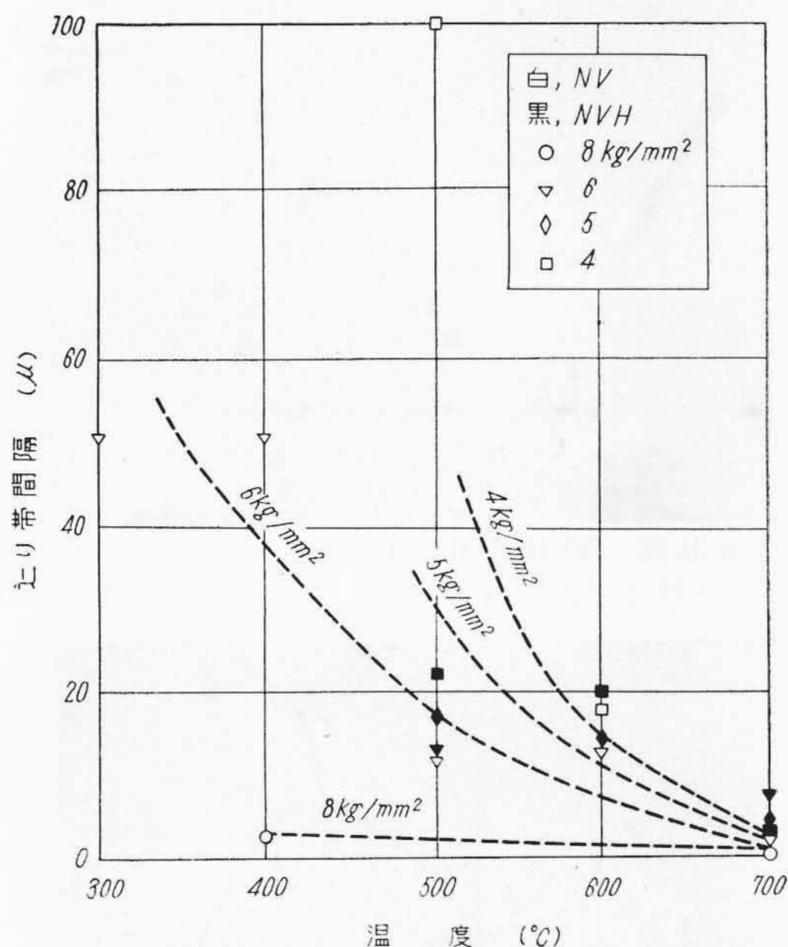


第14図 クリープ速度 $\dot{\epsilon}$ と温度 T との関係

2.1 においても述べたように米国のニッケルには Mn が添加されている。Mn はニッケルの加工性を良好ならしめることが知られており、高温の脆性をこれによつて

改善しようとしたものと推察される。しかし、C.U. では 700°C-4 kg/mm² で 7.5%, N.R.L. では 800~1,100°C で 10% 前後、400°C で 26% 伸びているのに対して、ここでは 700°C で 30% 程度伸びたものがある。真空管材料として使用する場合には Mn を忌避する場合もあるから、Mn をまったく含まずにこの程度延性をもつ高純度ニッケルが得られたことは注目し得ると考えられる。

第14図はクリープ曲線の準定常部分のクリープ速度 (ひずみ/min) をほぼ一定と見なして、これを絶対温度



第15図 すり帯間隔と温度との関係

の逆数に対してとつたものである。この直線の傾斜としてクリープの活性化エネルギー 61 kcal/mol を得る。これはニッケルの自己拡散の $61\sim 69 \text{ kcal/mol}^{(2)(8)(9)(10)}$ に一致する。

5. 金属組織の観察

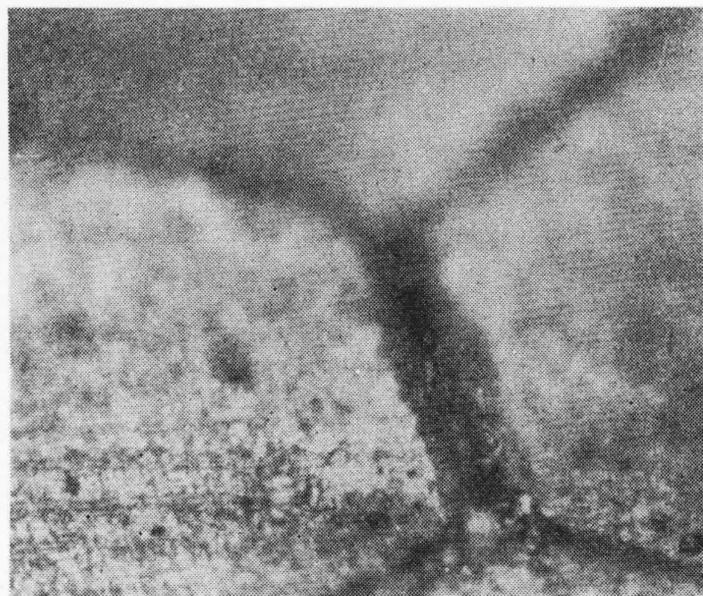
クリープにおける金属組織学的な研究がクリープ機構を解明する重要な手がかりであり、これらに関する最近の研究諸成果についてはさきに筆者がその展望を行つた⁽¹¹⁾。ここではその線に沿つて特に注目し、価すると思われる点を指摘する。写真はクリープ試験後、軽い電解研磨によつて酸化被膜を落とし、軽度の電解腐蝕を行つてある。切断して断面を観察したものはそのつど断つてある。また特に断らぬものは NVH について写真である。

5.1 すり帯

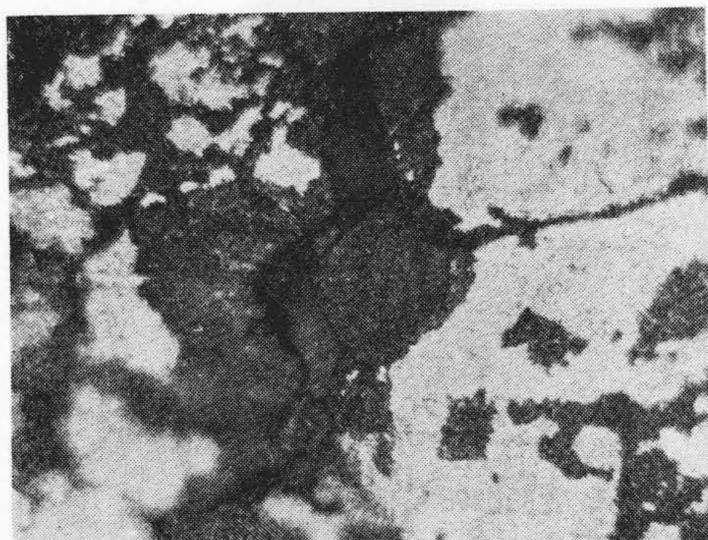
すり帯はもつとも一般的なものであるのでその写真は示さない。各条件におけるすり帯間隔を温度に対してとつたものが第15図である。すり帯の発生は局所性があり、したがつてその間隔にもかなりの分散があるが第15図から間隔は通常いわれているように高温で大きくならず、むしろ小さくなつていく。これは試験温度が低く、応力が高かつたためと考えられ点もあるが、むしろすり帯間隔は温度のみの函数ではなくて、ひずみ速度の函数とみるべきであることを示唆している。

5.2 クラック

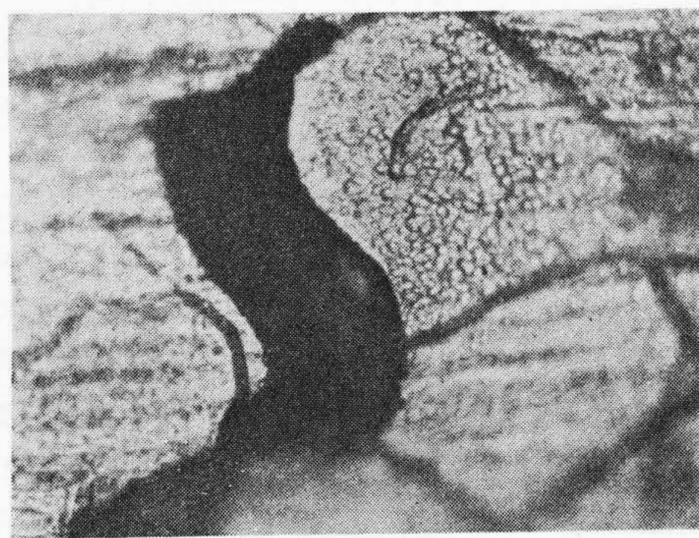
実験した範囲内ではクラックの多くは表面から発生し



第16図 NVH (500°C-6 kg/mm²) のクラック (×240)

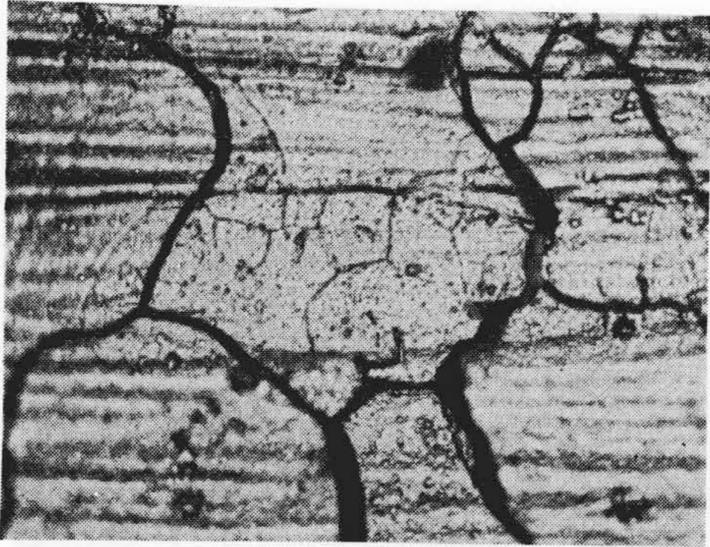


第17図 NVH (500°C-6 kg/mm²) のクラック (×72)

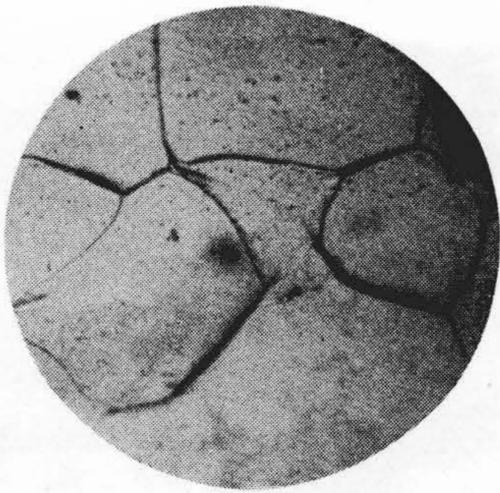


第18図 NVH (600°C-6 kg/mm²) のクラック (×240)

ていることが断面の観察から知られる。また発生する際は全長にわたつて均一に分布し、材質の均一性がうかがわれる。表面においてはクラックは3重点に先発し、二つの3重点間の最短距離、すなわち粒界に波及するもののように、第16図はかかる粒界が単なる分離でなく、絞りを生じつつ別れていることを示し、第17図は粒界面における剪断によつて分れていることを示す。これらよ



第19図 NVH (700°C-6 kg/mm²) の sub-structure (×240)

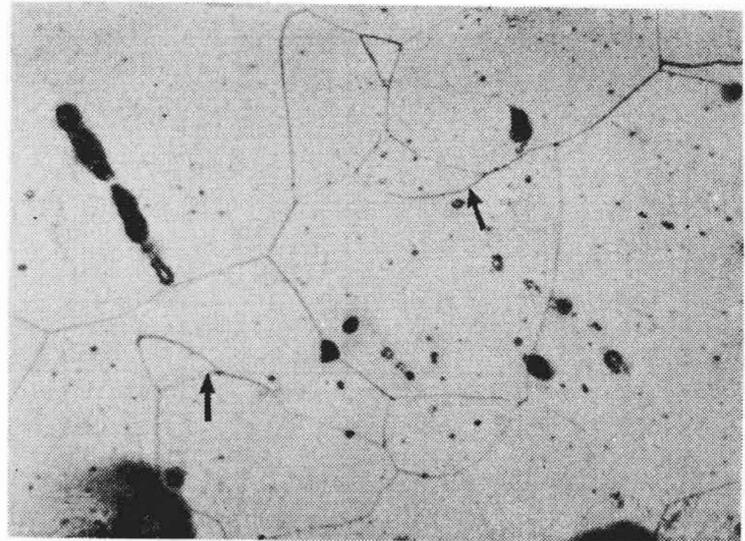


第20図 NV (600°C-2 kg/mm²) の結晶の分裂 (×110)

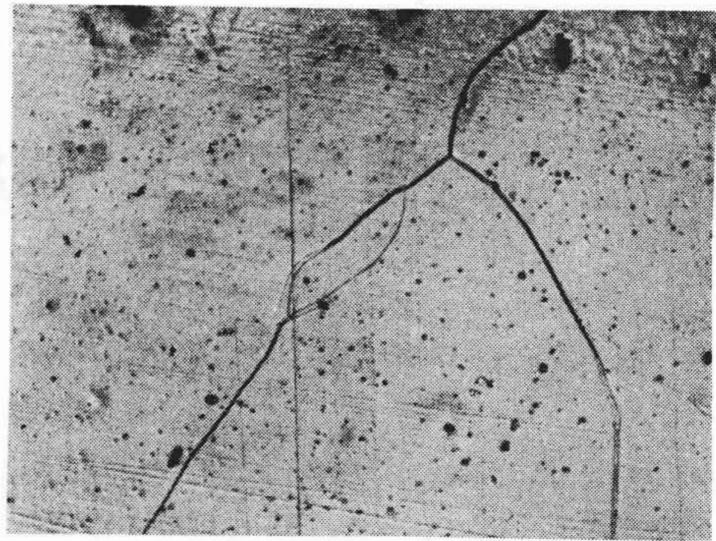
り高温の場合にもまだ粒内クラックも存在することは第18図のクラックが粒内クラックの典型的な形状⁽¹²⁾をもつていことから知られる。また、これは本材に粒界脆性のないことを示すものである。

5.3 Sub-structure

クリープにおいては試験温度、応力およびひずみ、したがってひずみ速度および試験時間に依りて結晶は sub-grain に分かれる。これがクリープにおいてきわめて重要な因子であることはさきに記した⁽¹¹⁾。第19図は典型的な sub-structure を示したものである。第20図は NV における結晶の分裂過程を示したもので、写真の陰影から周囲の粒の粒界における相対的なすべりが推定される。この周囲相互のすべりが中央の粒の粒界3重点からそれぞれ粒の中心部に向う粒内の曲げを誘発し、この曲つた部分の幅は粒中心に近づくに従い狭くなり、1線となつて polygon wall を形成し、これが粒の中心において交わり粒の分裂が完成される。同粒右上の粒界にはこれよりさらに微細な高次の粒界 sub-structure が観察される。このような三重点より粒内部に向う fold (皺) が単なる表面現象でなく、粒の深部へも及ぶものであることは第21図から知られる。第21図は切断した断面の写真で三角形の粒の角隅より粒内へ向う線が研磨に



第21図 NVH (700°C-4 kg/mm²) の切断面における三重点 fold (×72)

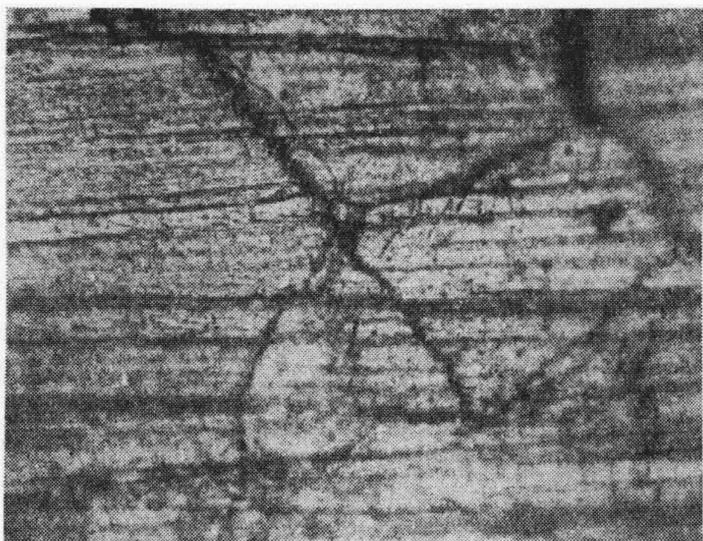


第22図 NVH (600°C-5 kg/mm²) の切断面における粒界の二重化 (×72)

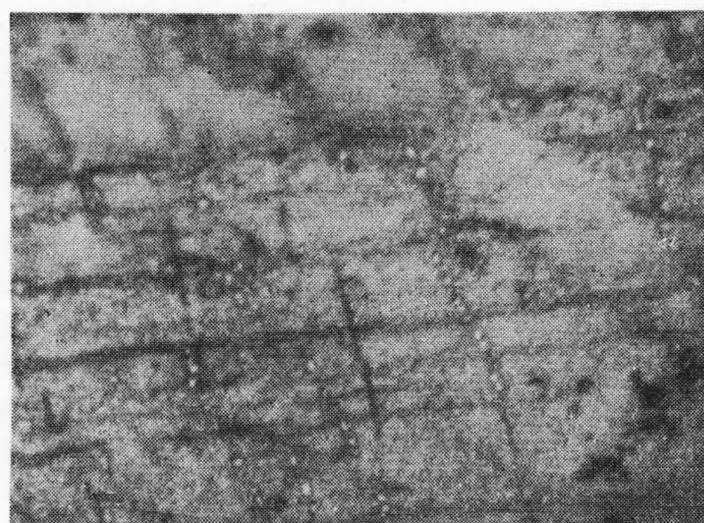
よつても残ることがわかる。第22図も同じく断面の写真であるが、中央の小粒の粒界が二重化していることが示される。一般に粒界の二重化は表面においてよく見られる現象で元の粒界と新しい粒界がともに現われるものであるが、このような場合には研磨すれば元の粒界は消え新粒界のみとなる。ここに現われたのは研磨後の二重化であつて、これは元の粒界と新粒界の間に粒界の移動に伴う sub-grain の形式があり、これがクリープ応力の影響を受けて方位を変じたため新旧両粒界が現われたものと推定される。

5.4 Fine-slip

第23図は三重点における fold を示すものである(横線は圧延痕)。この fold は細いこれと交叉する線をもつて示されている。ほかの部分におけるこのような細線を拡大すると第24図のようになり、細線と同図中の白点との関連性がうかがわれる。この白点が再結晶核でないことはこれを水素焼鈍してもその大きさを変えぬことから明らかであり、腐蝕孔であると考えられる。しかし別の写真ではこの白点は必ずしも線分上にはなく明らかにはずれたものである。したがって腐蝕孔の連続した polygon wall ではない。また幅をもたないことから kink でもない。これらからこの線分は fine slip であろうと推定さ



第23図 NVH (600°C-4 kg/mm²) の三重点
fold と細線 (×240)



第24図 NVH (600°C-4 kg/mm²) における
細線と白点 (×1,180)

れる。Grant⁽¹³⁾らは Al において第24図と似た写真を撮り、これを酸化膜のクラックであるとしている。しかし第24図の試験片を水素気流中で600°C×1時間焼鈍したところではこの線分に変化はなかつた。fold が前述のように粒内の曲げによる変形帯であり、これが粒内へも及んでいるところから考えればこの変形帯に交叉するすべりが存在するはずで、ここに示した線分がこのすべりに相当する fine slip であると考えられることができる。fine slip がクリープのひずみ機構の重要な因子 (クリープひずみの約1/2を占める) として McLean⁽¹⁴⁾ に観察されて以来、その存在は承認されておりながらほかに観察された例はあまりないようであるが、ここに得た例はほぼ fine slip であると考えてよからう。

6. 結 言

以上高純度ニッケルのクリープ特性およびそのクリープによる金属組織の変化について記した。すなわち使用した材料は Ni+Co で 99.99 の真空熔解材および真空熔解水素精錬材の2種であり、この両者を比較して本質的なクリープ特性には差のないことを示し、これからクリープ特性に関しては熔解中水素を吹き込む必要はないものと判定した。これらのクリープ曲線を $\epsilon - \epsilon_0 = C t^n$ で近似したときにはその常数 ϵ_0 , C および n はいずれも試験温度および応力の函数である。またクリープ速度と温度との関係からクリープの活性化エネルギーを求めると 61 kcal/mol となつた。

金属組織の観察においてはすべり帯の間隔は試験温度の上昇に従がつて減少し、これからその間隔はひずみ速度によつて変化することが示唆された。またクラックは主として粒界において発生し、そのさい粒界は単なる分離ではなく、絞りを生じて切れるかまたは剪断によつてすべるかであることが観察され、また粒内クラックも認められることから粒間の凝集力は粒内のそれと同等で粒間脆性はまつたくないことが知られた。ニッケルのクリ

ープによる sub-structure の発生に関する観察は例が少ないが⁽¹⁵⁾、本実験では多数観察された。またクリープにおける fine slip の観察例も少ないが、本実験においては fine slip と考えられる数例を認めた。切断面の観察からは fold が粒の深部にも及んでいることおよび粒界の二重化も単に表面において認められるのみならず、試験片の内部でも行われていることを示した。

本実験は日立製作所茂原工場橋本、伊地山両博士の御徳意によりはじめられ、日立製作所中央研究所長菊田博士ならびに南波、湯本博士の御指導をいただいた。また東京大学芥川、橋口両教授にも種々御指導と御教示を賜わつた。ここに厚く感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) W.D. Jenkins, T.G. Digges, C.R. Johnson: J. Res. nat. Bur. Stands., 53, 225 (1954)
- (2) J. Weertman, P.J. Shahinian: J. Metals, 8, 1223 (1959)
- (3) B. Ancker, T.H. Hazlett, E.R. Parker: J. appl. Phys., 20, 333 (1956)
- (4) N.P. Allen: J. Inst. Metals, 82, 525 (1953-4)
- (5) 大原: 日本金属学会講演 Oct. 1957, 戸畑
- (6) 大原: 日本金属学会講演 Oct. 1957, 戸畑
- (7) 大原: 日立評論, 別冊 No. 16, Oct. 1956
- (8) R. Smoluchwski: Unpublished
- (9) E.R. Parker, T.H. Hazlett, Nathan, Univ. Calif. Inst. Engng. Res. Ser., 28, Issue No. 8 (May. 1945)
- (10) A. Seeger: Rep. Conf. Defects crys. Solids, Phys. Soc., 391 (1955) London
- (11) 大原: 日本金属学会誌, 21, A143, 161, 177 (1957)
- (12) D. McLean: J. Inst. Metals, 85, 468 (1957)
- (13) N.J. Grant, A.P. Chaudhuri: "Creep & Recovery" A.S.M. Semilnar, 322 (1957) Cleveland
- (14) D. McLean: J. Inst. Metals, 80, 507 (1951-2)
- (15) R.W. Guard: Disc. on the Lecture of Parker, Washburn, ASM Seminar, "Creep & Recovery", 251 (1957) Cleveland



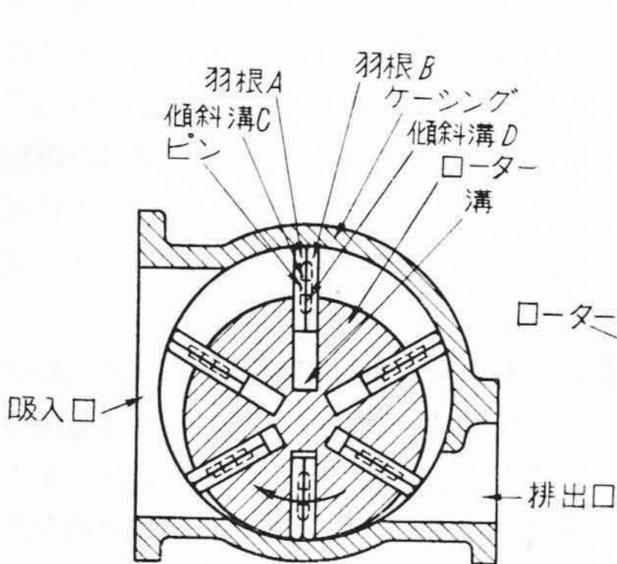
特許第 228414 号

相 沢 武 夫
大 谷 夫 巖

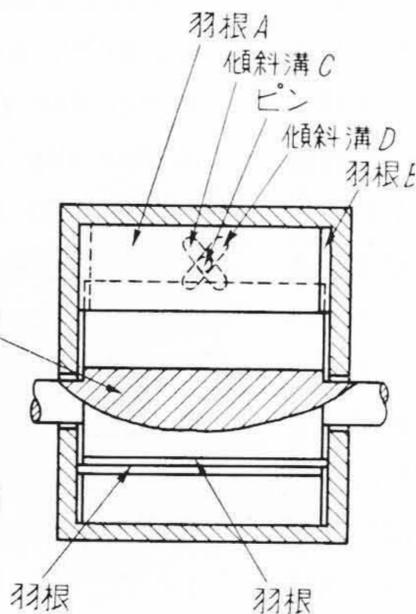
回転圧縮機の空気漏洩防止装置

回転圧縮機においては、ケーシングに偏心して取り付けられたローター内の溝に装入された2枚の羽根はローターが矢印のように回転した場合、遠心力により半径方向に飛び出してこれらの羽根に区分された室の容積が漸次減少するために、吸入口より吸入された空気を圧縮して排出口より送り出すものである。この種型式の回転圧縮機においては、羽根とケーシングとの接触を密にして遊隙を生じないようにしないと空気が漏洩して高圧力を得られない。然して羽根先端とケーシングの弧面との間に生ずる隙間は羽根に遠心力が作用するから密にして遊隙を生じないが、羽根の側面とケーシング端面との間の

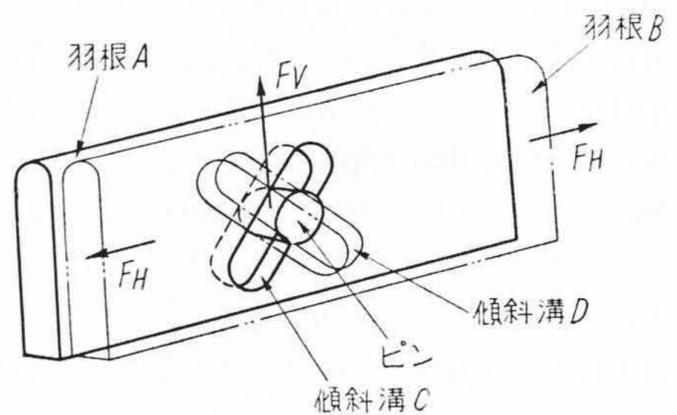
接触は遊隙を生じやすい。本発明はこの隙間をなくして空気の漏洩を防止せんとしたものである。各溝内に2枚の羽根A、Bを装入しこの羽根A、Bの内接面に互に反対方向の傾斜を有する傾斜溝C、Dを設け、この両溝の交叉点に重きピンを摺動自在に嵌入了たものである。このためローターの回転によりピンの遠心力FVが作用し、これが2個の傾斜溝C、Dに受けられるので2枚の羽根は左右にFHなる力で押付けられ、図に示すように羽根A、Bの側面はケーシングの左右端面に圧着しながら摺動し、この部分における空気の漏洩をなくし性能のよい圧縮を行うことができる。



第 1 図



第 2 図



第 3 図

日 立

Vol. 20

No. 2

目 次

- ◎山荘の灯.....尾 崎 喜 八
- ◎暖房器具の安全装置
- ◎家庭電気品とモートル
- ◎長い荷物を運ぶクレーン
- ◎ショールーム (ラ ジ オ)
- ◎電化礼讃 (ス ト ー ブ)
- ◎能率のよい新型こたつ
- ◎明日への道標(定山溪鉄道のディーゼル機関車)
- ◎生 活 と 金 属
- ◎日 立 だ よ り
- ◎新 し い 照 明 施 設

誌代 1冊 ¥60 (〒16)

発行所 日立評論社
 東京都千代田区丸ノ内1丁目4番地
 振替口座 東京 71824 番
 取次店 株式会社 オーム社書店
 東京都千代田区神田錦町 3の1
 振替口座 東京 20018 番

日立造船技報

Vol. 18

No. 4

目 次

- ◎船用熱交換器の圧力降下について
- ◎小形掃海艇の船体応力およびたわみの測定
- ◎アーク・エア・ガウジングの基礎実験
- ◎デリックブームの設計法について
- ◎330トン型まぐろ漁船の冷凍設備の比較
- ◎軸馬力計の改良に関する研究
- ◎モノポールマシンについて

本誌につきましての御照会は下記発行所へ御願致します。

日立造船株式会社技術研究所
 大阪市此花区桜島北之町60